

日 本 国 特 許 庁 PCT/JPC3/14027  
JAPAN PATENT OFFICE

28.11.03

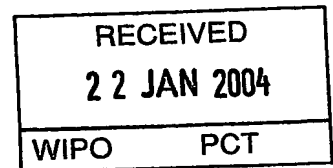
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年11月 1日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-319551  
[ST. 10/C]: [JP2002-319551]

出 願 人  
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

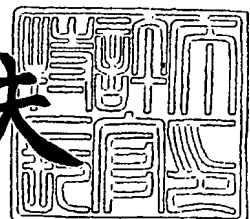


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P140692000

【提出日】 平成14年11月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 31/02

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 三菱レイヨン  
株式会社化成製品開発研究所内

    【氏名】 齋藤 隆司

【特許出願人】

    【識別番号】 000006035

    【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

    【代表者】 皇 芳之

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010054

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブ含有組成物及びその製造方法、並びにその組成物から形成される複合体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複素環式化合物三量体 (a)、溶媒 (b)、カーボンナノチューブ (c) を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物。

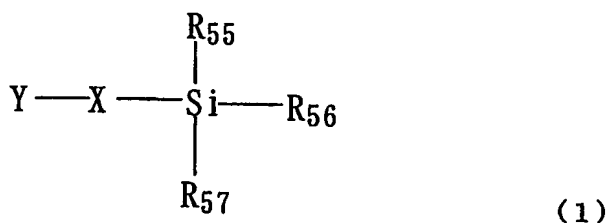
【請求項 2】 カーボンナノチューブ含有組成物が高分子化合物 (d) を含むことを特徴とする請求項 1 記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項 3】 カーボンナノチューブ含有組成物が塩基性化合物 (e) を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項 4】 カーボンナノチューブ含有組成物が界面活性剤 (f) を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

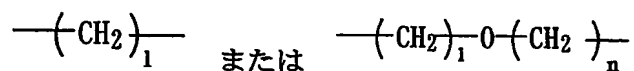
【請求項 5】 カーボンナノチューブ含有組成物が、一般式 (1) で示されるシランカップリング剤 (g)、

【化 1】



(上記式中、R<sub>55</sub>、R<sub>56</sub>、R<sub>57</sub>は各々独立に、水素、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン基よりなる群から選ばれた基である。  
Xは

## 【化2】

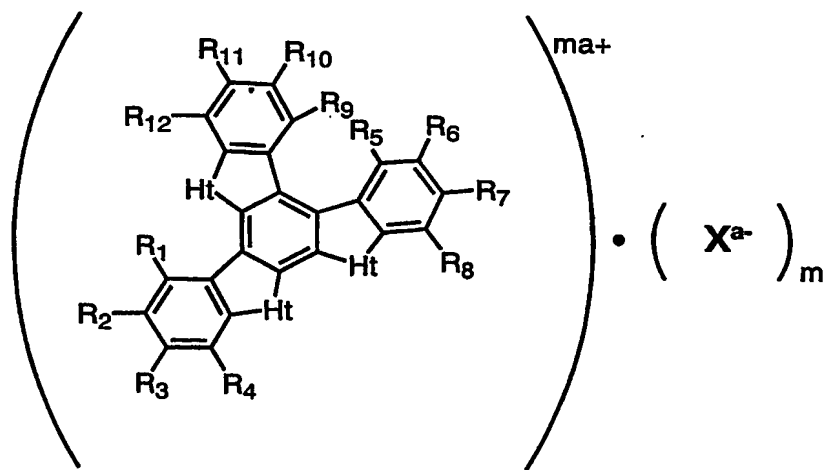


を示し、1 及び n は 0 ～ 6 までの数である。Y は水酸基、チオール基、アミノ基、エポキシ基エポキシシクロヘキシル基よりなる群から選ばれた基である。) を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項 6】 カーボンナノチューブ含有組成物がコロイダルシリカ (h) を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項 7】 複素環式化合物三量体 (a) が、

## 【化3】



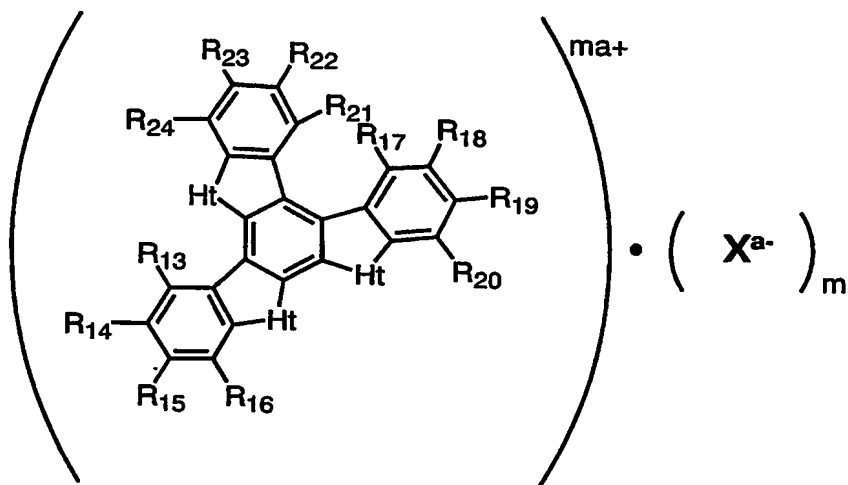
(2)

(上記式中、R<sub>1</sub> ～ R<sub>12</sub> は、水素、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖

または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数 1 ～ 8 の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。また、H t は、N R 5 4、S、O、S e 及び T e よりなる群から選ばれたヘテロ原子基、R 5 4 は水素及び炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。また X<sup>a-</sup> は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる 1 ～ 3 価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、a は X のイオン価数を表し、1 ～ 3 の整数であり、m はドーブ率であり、その値は 0 ～ 3.0 である。) で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項 8】 複素環式化合物三量体 (a) が、

## 【化 4】



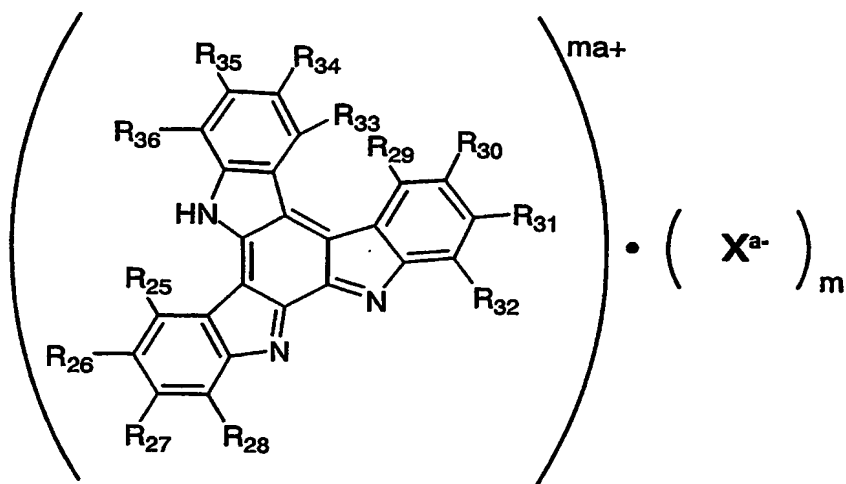
(3)

(上記式中、 $R_{13} \sim R_{24}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基を示し、 $R_{13} \sim R_{24}$ のうち少なくとも1つがシアノ基、ニトロ基、アミド基、ハロゲン基、スルホン酸基またはカルボキシ基である。また、 $Ht$ は、 $NR_{54}$ 、 $S$ 、 $O$ 、 $Se$ 及び $Te$ よりなる群から選ばれたヘテロ原子基、 $R_{54}$ は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。また $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、 $p$ -トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも

一種の陰イオンであり、 $a$  は  $X$  のイオン価数を表し、 $1 \sim 3$  の整数であり、 $m$  はドーピング率であり、その値は  $0 \sim 3.0$  である。) で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項 9】 複素環式化合物三量体 (a) が、

【化 5】



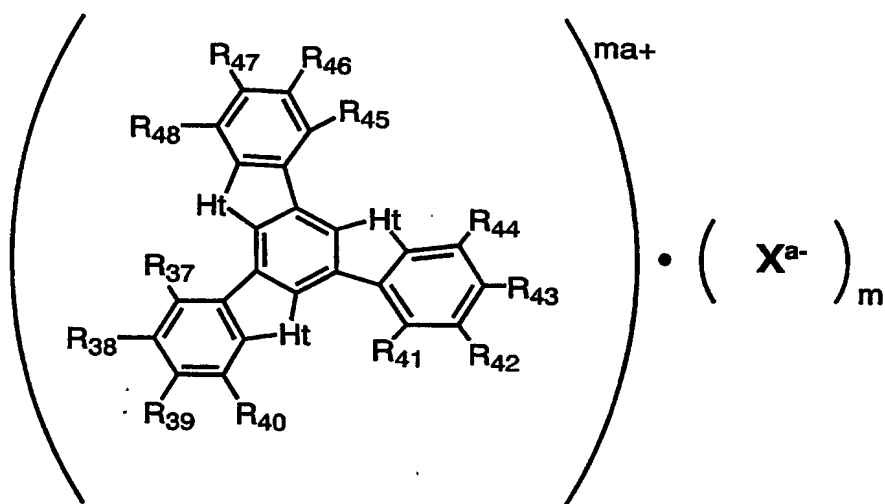
(4)

(上記式中、 $R_{25} \sim R_{36}$  は、水素、炭素数  $1 \sim 24$  の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数  $1 \sim 24$  の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数  $2 \sim 24$  の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数  $2 \sim 24$  の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数  $1 \sim 24$  の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル (炭素数  $1 \sim 8$  の直鎖または分岐のアルキル基) オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。また、 $X^{a-}$  は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イ

オン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンであり、aはXのイオン価数を表し、1～3の整数であり、mはドーピング率であり、その値は0～3.0である。)で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項10】 複素環式化合物三量体(a)が、

【化6】



(5)

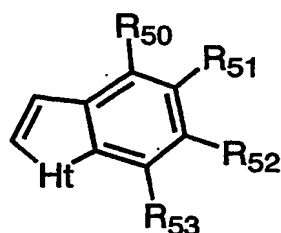
(上記式中、R<sub>37</sub>～R<sub>48</sub>は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。また、Htは、NR<sub>54</sub>、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基、R<sub>54</sub>は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。またX<sup>a-</sup>は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素



イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、aはXのイオン価数を表し、1～3の整数であり、mはドーピング率であり、その値は0～3.0である。)で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項11】 複素環式化合物三量体(a)が、下記一般式(6)

【化7】



(6)

(上記式中、R50～R53は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。また、Htは、NR54、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基、R54は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。)で示される少なくとも一種の複素環式化合物を、少なくとも

一種の酸化剤と少なくとも一種の溶媒を含む反応混合物中において反応させることにより得られた複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項 1～6 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項 12】 前記複素環式化合物三量体が、積層構造を有することを特徴とする請求項 1～6 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項 13】 請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物に超音波を照射して混合することを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。

【請求項 14】 基材の少なくとも一つの面上に、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物より形成される薄膜を有することを特徴とする複合体。

【請求項 15】 基材の少なくとも一つの面上に、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物を塗布し薄膜を形成した後に、常温で放置あるいは加熱処理を行うことを特徴とする複合体の製造方法。

【請求項 16】 加熱処理を常温から 250℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項 15 記載の複合体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は複素環式化合物三量体及びカーボンナノチューブを含有する組成物及びその調製方法、該組成物から形成された複合体及びその形成方法に関するものである。本発明のカーボンナノチューブ含有組成物は、塗布、スプレー、キャスト、ディップ等の簡便な手法を用いることにより各種帯電防止剤、コンデンサー、電池、燃料電池及びその高分子電解質膜、電極層、触媒層、ガス拡散層、ガス拡散電極層などの部材、EMI シールド、化学センサー、表示素子、非線形材料、防食剤、接着剤、繊維、帯電防止塗料、防食塗料、電着塗料、メッキプライマー、静電塗装用導電性プライマー、電気防食、電池の蓄電能力向上などの用途に適用可能である。また本発明の複合体は、半導体、電器電子部品などの工業用包装材料、オーバーヘッドプロジェクタ用フィルム、スライドフィルムなどの電子

写真記録材料等の帯電防止フィルム、オーディオテープ、ビデオテープ、コンピュータ用テープ、フロッピーディスクなどの磁気記録用テープの帯電防止、電子デバイスのLSI配線、フィールド・エミッション・ディスプレイ（FED）の電子銃（源）及び電極、水素貯蔵剤、更に透明タッチパネル、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、液晶ディスプレイなどの入力及び表示デバイス表面の帯電防止や透明電極、有機エレクトロルミネッセンス素子を形成する発光材料、バッファ材料、電子輸送材料、正孔輸送材料及び蛍光材料として利用される。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

カーボンナノチューブは、1991年に飯島等によってはじめて発見されて以来（S. Iijima, Nature, 354, 56（1991））、その物性評価、機能解明が行われており、その応用に関する研究開発も盛んに実施されている。しかしながら、カーボンナノチューブは、絡まった状態で製造されるため取扱いが非常に煩雑になるという問題がある。更に樹脂や溶液に混合した場合は、さらにカーボンナノチューブは、凝集しカーボンナノチューブ本来の特性が発揮できないという問題もある。

#### 【0003】

この為、カーボンナノチューブに物理的処理や化学的に修飾して溶媒や樹脂に均一に分散又は溶解する試みがなされている。例えば、単層カーボンナノチューブを強酸中で超音波処理することにより単層カーボンナノチューブを短く切断して分散する方法が提案されている（R. E. Smalley等, Science, 280, 1253（1998））。しかしながら強酸中で処理を実施するため、操作が煩雑となり、工業的には適した方法ではなく、その分散化の効果も十分とはいえない。

#### 【0004】

そこで、上記提案のように切断された単層カーボンナノチューブが両末端が開いており、カルボン酸等の含酸素官能基で終端されていることに着目し、カルボン酸を酸塩化物にした後、アミン化合物と反応させ長鎖アルキル基を導入し、溶媒に可溶化することを提案している（J. Chen等, Science, 282, 95（1998））。しかし、本方法では単層カーボンナノチューブに共有結合して長鎖ア

ルキル基を導入しているため、カーボンナノチューブのグラフェンシート構造の損傷やカーボンナノチューブ自体の特性に影響を与えるなどの問題点が残されている。

#### 【0005】

一方、ピレン分子は、強い相互作用によってカーボンナノチューブ表面上に吸着することが知られている。このことからピレンにアンモニウムイオンを含有する置換基を導入した化合物を単層カーボンナノチューブと水中で超音波処理を施し、非共有結合的に吸着させることにより水溶性の単層カーボンナノチューブの製造方法が報告されている（Nakajima等, Chem. Lett. , 638（2002））。この方法は、非共有結合型の化学修飾のためグラフェンシートの損傷などは抑制されるが、非導電性のピレン化合物が存在するため、カーボンナノチューブの導電性能を低下させるという課題がある。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の従来技術が抱える種々の課題を解決するためになされたものであり、複素環式化合物三量体自体及びカーボンナノチューブ自体の特性を損なわず、水、有機溶剤及び含水有機溶媒に分散化あるいは可溶化が可能であり、長期保存に置いても分離、凝集せず、導電性、成膜性、成形性に優れ、簡便な方法で塗布、被覆可能で、しかもその塗膜が耐水性、耐候性及び硬度に優れているカーボンナノチューブ含有組成物及びその調製方法、また該組成物から形成される複合体及びその形成方法を提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、これらの課題を解決するため鋭意研究をした結果、複素環式化合物三量体とカーボンナノチューブを含む組成物がこの目的に適することを見出して、本発明に到達した。

#### 【0008】

すなわち、本発明の第1は、複素環式化合物三量体（a）、溶媒（b）、カーボンナノチューブ（c）を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成

物である。このカーボンナノチューブ含有組成物は高分子化合物（d）、塩基性化合物（e）、界面活性剤（f）シランカップリング剤（g）及び／またはコロイダルシリカ（h）を更に含むことで性能の向上がはかれる。

#### 【0009】

本発明の第2は、該カーボンナノチューブ含有組成物に超音波を照射して混合することを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物の調製方法である。この超音波の処理によって効率よくカーボンナノチューブが溶媒に分散化あるいは可溶化することが出来る。

#### 【0010】

本発明の第3は、基板の少なくとも一つの面上に、該カーボンナノチューブ含有組成物より形成される薄膜を有することを特徴とする複合体である。

#### 【0011】

また、本発明の第4は、基材の少なくとも一つの面上に、該カーボンナノチューブ含有組成物を塗布し薄膜を形成した後に、常温で放置あるいは加熱処理を行うことを特徴とする複合体の形成方法である。

#### 【0012】

#### 【発明の実施の形態】

以下、カーボンナノチューブ含有組成物及びその調製方法、またそれらから形成される複合体及びその形成方法について詳細に説明する。

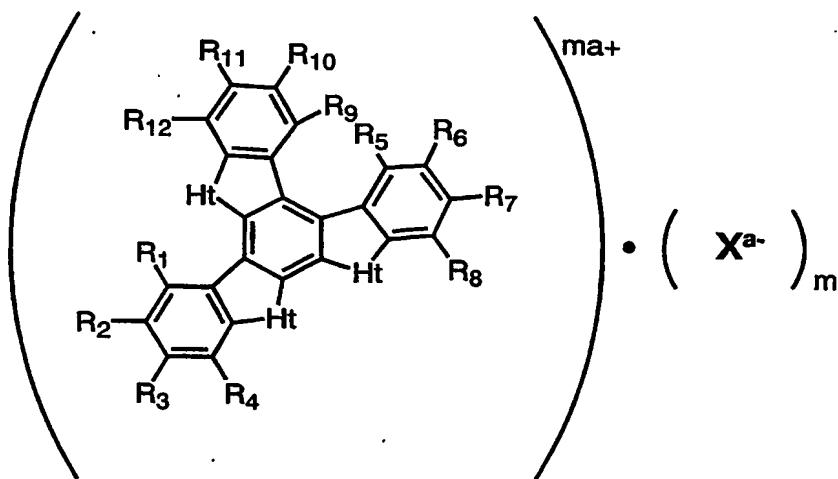
#### 【0013】

本発明で用いる複素環式化合物三量体（a）としては、複素環式化合物が非対称に結合している

非対称型複素環式化合物三量体である、

#### 【0014】

## 【化 8】



(2)

## 【0015】

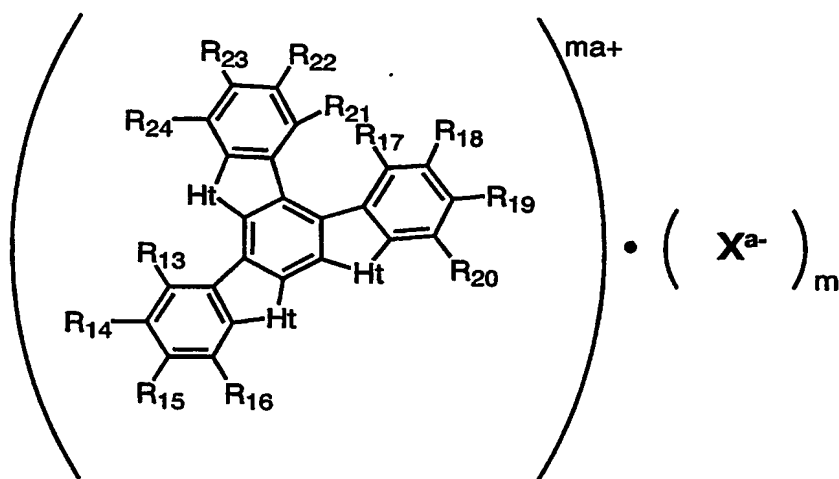
(上記式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。また、 $Ht$ は、 $N$ 、 $R_{54}$ 、 $S$ 、 $O$ 、 $Se$ 及び $Te$ よりなる群から選ばれたヘテロ原子基、 $R_{54}$ は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。また $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、 $p$ -トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ はドーブ率であり、その値は0～3.0である。)が例

示される。

好ましくは、

【0016】

【化9】



(3)

【0017】

(上記式中、R<sub>13</sub>～R<sub>24</sub>は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基を示し、R<sub>13</sub>～R<sub>24</sub>のうち少なくとも1つがシアノ基、ニトロ基、アミド基、ハロゲン基、スルホン酸基またはカルボキシ基である。また、Htは、NR<sub>54</sub>、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基、R<sub>54</sub>は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。またX<sup>a-</sup>は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チ

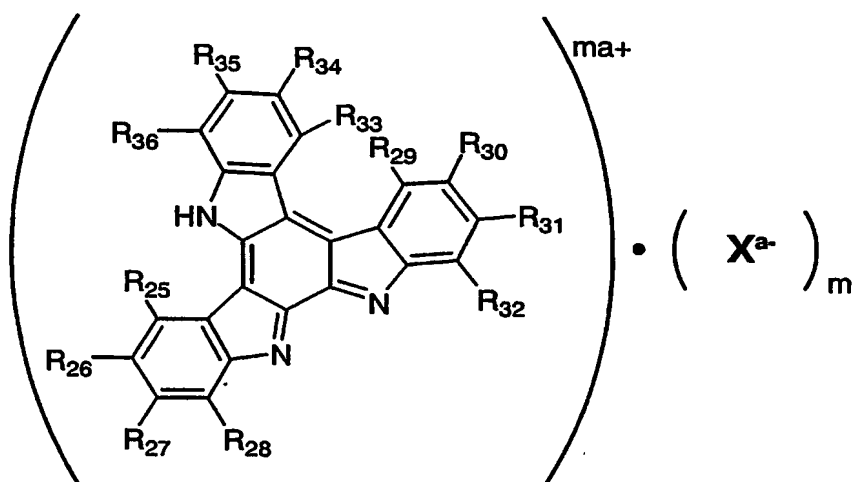
オシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、*p*-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる 1～3 価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、*a* は X のイオン価数を表し、1～3 の整数であり、*m* はドーパ率であり、その値は 0～3.0 である。) で示される複素環式化合物三量体である。

## 【0018】

また、非対称型の複素環式化合物三量体 (a) として、一般式 (4) で示されるインドール誘導体三量体酸化体である

## 【0019】

## 【化10】



(4)

## 【0020】

(上記式中、R<sub>25</sub>～R<sub>36</sub>は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル



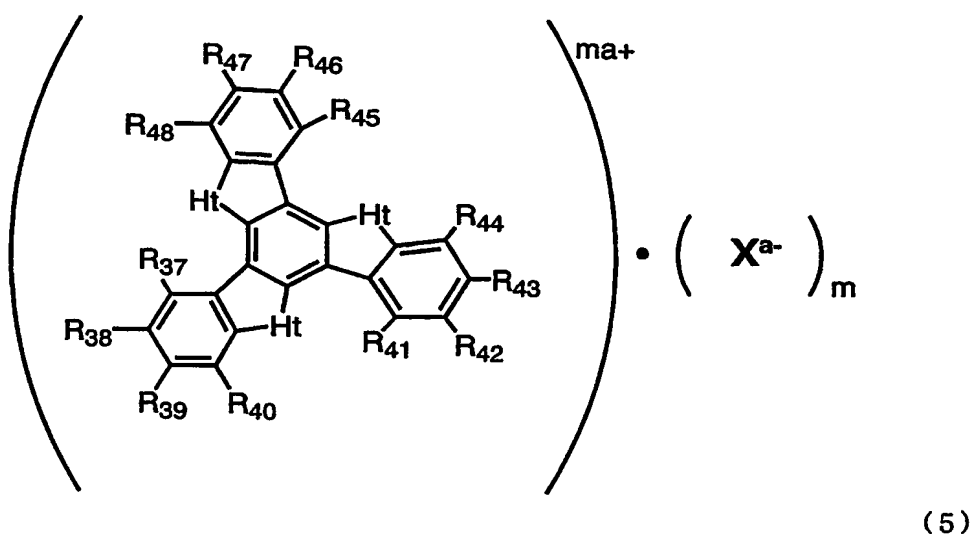
基、アルキル（炭素数 1～8 の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる 1～3 価の陰イオン群より選ばれた少なくとも 1 種の陰イオンであり、 $a$  は  $X$  のイオン価数を表し、1～3 の整数であり、 $m$  はドーピング率であり、その値は 0～3.0 である。) が例示される。

## 【0021】

一方、本発明で用いる複素環式化合物三量体 (a) としては、複素環式化合物が対称に結合している一般式 (5) で示される対称型複素環式化合物三量体である、

## 【0022】

## 【化 11】



## 【0023】

(上記式中、 $R_{37} \sim R_{48}$  は、水素、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2～24 の直

鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。また、H t は、NR<sub>54</sub>、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基、R<sub>54</sub>は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。またX<sup>a-</sup>は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、aはXのイオン価数を表し、1～3の整数であり、mはドーブ率であり、その値は0～3.0である。）が例示される。

#### 【0024】

これらの複素環式化合物三量体（a）のうち、カルボキシル基置換複素環式化合物三量体、スルホン酸基置換複素環式化合物三量体、シアノ基置換複素環式化合物三量体、ニトロ基置換複素環式化合物三量体、アミド基置換複素環式化合物三量体、ハロゲン基置換複素環式化合物三量体などが実用上好ましく、カルボキシル基置換複素環式化合物三量体、スルホン酸基置換複素環式化合物三量体などの酸性基を有する三量体は、水溶性のため溶媒として水を使用できるため、人体及び環境への安全性の面からも特に好ましく用いることができる。

#### 【0025】

また、これらの複素環式化合物三量体（a）の中では、特に複素環式化合物がインドール誘導体（すなわちH tがNR<sub>54</sub>で示される化合物）であるインドール誘導体三量体が更に好ましく用いられる。

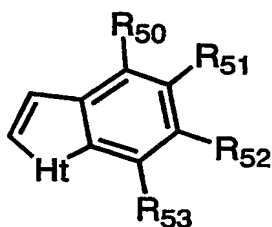
#### 【0026】

本発明で用いられる複素環式化合物三量体 (a) は、化学的合成及び電気化学的合成などの各種合成法によって得られる複素環式化合物三量体 (a) を用いることができる。

本発明では、特に、下記一般式 (6)

【0027】

【化12】



(6)

【0028】

(上記式中、R<sub>50</sub>～R<sub>53</sub>は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。また、Htは、NR<sub>54</sub>、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基、R<sub>54</sub>は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。)で示される少なくとも一種の複素環式化合物を、少なくとも一種の酸化剤と少なくとも一種の溶媒を含む反応混合物中において反応させることにより得られる複素環式化合物三量体が好ましく用いられる。

【0029】

前記の複素環式化合物三量体 (a) の合成法で用いられる一般式 (6) で示さ

れる最も代表的なインドール誘導体類の具体例としては、インドール—4—カルボン酸、インドール—5—カルボン酸、インドール—6—カルボン酸、インドール—7—カルボン酸などのカルボキシル基置換インドール類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、インドール—4—スルホン酸、インドール—5—スルホン酸、インドール—6—スルホン酸、インドール—7—スルホン酸などのスルホン酸基置換インドール類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4—メチルインドール、5—メチルインドール、6—メチルインドール、7—メチルインドール、4—エチルインドール、5—エチルインドール、6—エチルインドール、7—エチルインドール、4—*n*—プロピルインドール、5—*n*—プロピルインドール、6—*n*—プロピルインドール、7—*n*—プロピルインドール、4—*i s o*—プロピルインドール、5—*i s o*—プロピルインドール、6—*i s o*—プロピルインドール、7—*i s o*—プロピルインドール、4—*n*—ブチルインドール、5—*n*—ブチルインドール、6—*n*—ブチルインドール、7—*n*—ブチルインドール、4—*s e c*—ブチルインドール、5—*s e c*—ブチルインドール、6—*s e c*—ブチルインドール、7—*s e c*—ブチルインドール、4—*t*—ブチルインドール、5—*t*—ブチルインドール、6—*t*—ブチルインドール、7—*t*—ブチルインドールなどのアルキル基置換インドール類、4—メトキシインドール、5—メトキシインドール、6—メトキシインドール、7—メトキシインドール、4—エトキシインドール、5—エトキシインドール、6—エトキシインドール、7—エトキシインドール、4—*n*—プロポキシインドール、5—*n*—プロポキシインドール、6—*n*—プロポキシインドール、7—*n*—プロポキシインドール、4—*i s o*—プロポキシインドール、5—*i s o*—プロポキシインドール、6—*i s o*—プロポキシインドール、7—*i s o*—プロポキシインドール、4—*n*—ブトキシインドール、5—*n*—ブトキシインドール、6—*n*—ブトキシインドール、7—*n*—ブトキシインドール、4—*s e c*—ブトキシインドール、5—*s e c*—ブトキシインドール、6—*s e c*—ブトキシインドール、7—*s e c*—ブトキシインドール、4—*t*—ブトキシインドール、5—*t*—ブトキシインドール、6—*t*—ブトキシインドール、7—*t*—ブトキシインドールなどのアルコキシ基置換インドール類、4—アセ

チルインドール、5-アセチルインドール、6-アセチルインドール、7-アセチルインドールなどのアシル基置換インドール類、インドール-4-カルバルデヒド、インドール-5-カルバルデヒド、インドール-6-カルバルデヒド、インドール-7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換インドール類、インドール-4-カルボン酸メチル、インドール-5-カルボン酸メチル、インドール-6-カルボン酸メチル、インドール-7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換インドール類、インドール-4-スルホン酸メチル、インドール-5-スルホン酸メチル、インドール-6-スルホン酸メチル、インドール-7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換インドール類、インドール-4-カルボニトリル、インドール-5-カルボニトリル、インドール-6-カルボニトリル、インドール-7-カルボニトリルなどのシアノ基置換インドール類、4-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドールなどのヒドロキシ基置換インドール類、4-ニトロインドール、5-ニトロインドール、6-ニトロインドール、7-ニトロインドールなどのニトロ基置換インドール類、4-アミノインドール、5-アミノインドール、6-アミノインドール、7-アミノインドールなどのアミノ基置換インドール類、4-カルバモイルインドール、5-カルバモイルインドール、6-カルバモイルインドール、7-カルバモイルインドールなどのアミド基置換インドール類、4-フルオロインドール、5-フルオロインドール、6-フルオロインドール、7-フルオロインドール、4-クロロインドール、5-クロロインドール、6-クロロインドール、7-クロロインドール、4-ブロモインドール、5-ブロモインドール、6-ブロモインドール、7-ブロモインドール、4-ヨードインドール、5-ヨードインドール、6-ヨードインドール、7-ヨードインドールなどのハロゲン基置換インドール類、4-ジシアノビニルインドール、5-ジシアノビニルインドール、6-ジシアノビニルインドール、7-ジシアノビニルインドールなどのジシアノビニル基置換インドール類、N-メチルインドール、N-エチルインドール、N-n-プロピルインドール、N-i s o-プロピルインドール、N-n-ブチルインドール、N-s e c-ブチルインドール、N-t-ブチルインドールなどのN-アルキル基置換インドール類、などを

挙げることができる。

【0030】

一般式(6)で示される最も代表的なベンゾ〔b〕フラン類の具体例としては、ベンゾ〔b〕フラン-4-カルボン酸、ベンゾ〔b〕フラン-5-カルボン酸、ベンゾ〔b〕フラン-6-カルボン酸、ベンゾ〔b〕フラン-7-カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ〔b〕フラン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ〔b〕フラン-4-スルホン酸、ベンゾ〔b〕フラン-5-スルホン酸、ベンゾ〔b〕フラン-6-スルホン酸、ベンゾ〔b〕フラン-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ〔b〕フラン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ〔b〕フラン、5-メチルベンゾ〔b〕フラン、6-メチルベンゾ〔b〕フラン、7-メチルベンゾ〔b〕フラン、4-エチルベンゾ〔b〕フラン、5-エチルベンゾ〔b〕フラン、6-エチルベンゾ〔b〕フラン、7-エチルベンゾ〔b〕フラン、4-n-プロピルベンゾ〔b〕フラン、5-n-プロピルベンゾ〔b〕フラン、6-n-プロピルベンゾ〔b〕フラン、7-n-プロピルベンゾ〔b〕フラン、4-i s o-プロピルベンゾ〔b〕フラン、5-i s o-プロピルベンゾ〔b〕フラン、6-i s o-プロピルベンゾ〔b〕フラン、7-i s o-プロピルベンゾ〔b〕フラン、4-n-ブチルベンゾ〔b〕フラン、5-n-ブチルベンゾ〔b〕フラン、6-n-ブチルベンゾ〔b〕フラン、7-n-ブチルベンゾ〔b〕フラン、4-s e c-ブチルベンゾ〔b〕フラン、5-s e c-ブチルベンゾ〔b〕フラン、6-s e c-ブチルベンゾ〔b〕フラン、7-s e c-ブチルベンゾ〔b〕フラン、4-t-ブチルベンゾ〔b〕フラン、5-t-ブチルベンゾ〔b〕フラン、6-t-ブチルベンゾ〔b〕フラン、7-t-ブチルベンゾ〔b〕フランなどのアルキル基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-メトキシベンゾ〔b〕フラン、5-メトキシベンゾ〔b〕フラン、6-メトキシベンゾ〔b〕フラン、7-メトキシベンゾ〔b〕フラン、4-エトキシベンゾ〔b〕フラン、5-エトキシベンゾ〔b〕フラン、6-エトキシベンゾ〔b〕フラン、7-エトキシベンゾ〔b〕フラン、4-n-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、5-n-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、6-n-プロポキシベンゾ〔b〕フ

ラン、7-*n*-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、4-*i*s*o*-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、5-*i*s*o*-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、6-*i*s*o*-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、7-*i*s*o*-プロポキシベンゾ〔b〕フラン、4-*n*-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、5-*n*-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、6-*n*-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、7-*n*-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、4-*sec*-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、5-*sec*-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、6-*sec*-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、7-*sec*-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、4-*t*-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、5-*t*-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、6-*t*-ブトキシベンゾ〔b〕フラン、7-*t*-ブトキシベンゾ〔b〕フランなどのアルコキシ基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-アセチルベンゾ〔b〕フラン、5-アセチルベンゾ〔b〕フラン、6-アセチルベンゾ〔b〕フラン、7-アセチルベンゾ〔b〕フランなどのアシル基置換ベンゾ〔b〕フラン類、ベンゾ〔b〕フラン4-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕フラン5-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕フラン6-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕フラン7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ〔b〕フラン類、ベンゾ〔b〕フラン4-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕フラン5-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕フラン6-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕フラン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換ベンゾ〔b〕フラン類、ベンゾ〔b〕フラン4-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕フラン5-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕フラン6-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕フラン7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換ベンゾ〔b〕フラン類、ベンゾ〔b〕フラン4-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕フラン5-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕フラン6-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕フラン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-ヒドロキシベンゾ〔b〕フラン、5-ヒドロキシベンゾ〔b〕フラン、6-ヒドロキシベンゾ〔b〕フラン、7-ヒドロキシベンゾ〔b〕フランなどのヒドロキシ基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-ニトロベンゾ〔b〕フラン、5-ニトロベンゾ〔b〕フラン、6-ニトロベンゾ〔b〕フラン、7-ニトロベンゾ〔b〕フランなどのニトロ基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-アミノベンゾ〔b〕フラン、5-アミノベンゾ〔b〕フラン、6-アミノベンゾ〔b〕

〕フラン、7-アミノベンゾ〔b〕フランなどのアミノ基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-カルバモイルベンゾ〔b〕フラン、5-カルバモイルベンゾ〔b〕フラン、6-カルバモイルベンゾ〔b〕フラン、7-カルバモイルベンゾ〔b〕フランなどのアミド基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-フルオロベンゾ〔b〕フラン、5-フルオロベンゾ〔b〕フラン、6-フルオロベンゾ〔b〕フラン、7-フルオロベンゾ〔b〕フラン、4-クロロベンゾ〔b〕フラン、5-クロロベンゾ〔b〕フラン、6-クロロベンゾ〔b〕フラン、7-クロロベンゾ〔b〕フラン、4-ブロモベンゾ〔b〕フラン、5-ブロモベンゾ〔b〕フラン、6-ブロモベンゾ〔b〕フラン、7-ブロモベンゾ〔b〕フラン、4-ヨードベンゾ〔b〕フラン、5-ヨードベンゾ〔b〕フラン、6-ヨードベンゾ〔b〕フラン、7-ヨードベンゾ〔b〕フランなどのハロゲン基置換ベンゾ〔b〕フラン類、4-ジシアノビニルベンゾ〔b〕フラン、5-ジシアノビニルベンゾ〔b〕フラン、6-ジシアノビニルベンゾ〔b〕フラン、7-ジシアノビニルベンゾ〔b〕フランなどのジシアノビニル基置換ベンゾ〔b〕フラン類、N-メチルベンゾ〔b〕フラン、N-エチルベンゾ〔b〕フラン、N-n-プロピルベンゾ〔b〕フラン、N-i s o-プロピルベンゾ〔b〕フラン、N-n-ブチルベンゾ〔b〕フラン、N-s e c-ブチルベンゾ〔b〕フラン、N-t-ブチルベンゾ〔b〕フランなどのN-アルキル基置換ベンゾ〔b〕フラン類、などを挙げることもできる。

### 【0031】

一般式(6)で示される最も代表的なベンゾ〔b〕チオフェン類の具体例としては、ベンゾ〔b〕チオフェン-4-カルボン酸、ベンゾ〔b〕チオフェン-5-カルボン酸、ベンゾ〔b〕チオフェン-6-カルボン酸、ベンゾ〔b〕チオフェン-7-カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ〔b〕チオフェン-4-スルホン酸、ベンゾ〔b〕チオフェン-5-スルホン酸、ベンゾ〔b〕チオフェン-6-スルホン酸、ベンゾ〔b〕チオフェン-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ〔b〕チオフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ〔b〕チオフェン



、5-メチルベンゾ [b] チオフェン、6-メチルベンゾ [b] チオフェン、7-メチルベンゾ [b] チオフェン、4-エチルベンゾ [b] チオフェン、5-エチルベンゾ [b] チオフェン、6-エチルベンゾ [b] チオフェン、7-エチルベンゾ [b] チオフェン、4-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、5-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、6-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、7-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、4-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、5-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、6-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、7-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、4-n-ブチルベンゾ [b] チオフェン、5-n-ブチルベンゾ [b] チオフェン、6-n-ブチルベンゾ [b] チオフェン、7-n-ブチルベンゾ [b] チオフェン、4-s e c-ブチルベンゾ [b] チオフェン、5-s e c-ブチルベンゾ [b] チオフェン、6-s e c-ブチルベンゾ [b] チオフェン、7-s e c-ブチルベンゾ [b] チオフェン、4-t-ブチルベンゾ [b] チオフェン、5-t-ブチルベンゾ [b] チオフェン、6-t-ブチルベンゾ [b] チオフェン、7-t-ブチルベンゾ [b] チオフェンなどのアルキル基置換ベンゾ [b] チオフェン類、4-メトキシベンゾ [b] チオフェン、5-メトキシベンゾ [b] チオフェン、6-メトキシベンゾ [b] チオフェン、7-メトキシベンゾ [b] チオフェン、4-エトキシベンゾ [b] チオフェン、5-エトキシベンゾ [b] チオフェン、6-エトキシベンゾ [b] チオフェン、7-エトキシベンゾ [b] チオフェン、4-n-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、5-n-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、6-n-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、7-n-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、4-i s o-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、5-i s o-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、6-i s o-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、7-i s o-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、4-n-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、5-n-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、6-n-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、7-n-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、4-s e c-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、5-s e c-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、6-s e c-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、7-s e c-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、4-t-ブトキシベン

ゾ〔b〕チオフエン、5-tert-ブトキシベンゾ〔b〕チオフエン、6-tert-ブトキシベンゾ〔b〕チオフエン、7-tert-ブトキシベンゾ〔b〕チオフエンなどのアルコキシ基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、4-アセチルベンゾ〔b〕チオフエン、5-アセチルベンゾ〔b〕チオフエン、6-アセチルベンゾ〔b〕チオフエン、7-アセチルベンゾ〔b〕チオフエンなどのアシル基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、ベンゾ〔b〕チオフエン4-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕チオフエン5-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕チオフエン6-カルバルデヒド、ベンゾ〔b〕チオフエン7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、ベンゾ〔b〕チオフエン4-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフエン5-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフエン6-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフエン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、ベンゾ〔b〕チオフエン4-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフエン5-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフエン6-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフエン7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、ベンゾ〔b〕チオフエン4-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕チオフエン5-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕チオフエン6-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕チオフエン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、4-ヒドロキシベンゾ〔b〕チオフエン、5-ヒドロキシベンゾ〔b〕チオフエン、6-ヒドロキシベンゾ〔b〕チオフエン、7-ヒドロキシベンゾ〔b〕チオフエンなどのヒドロキシ基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、4-ニトロベンゾ〔b〕チオフエン、5-ニトロベンゾ〔b〕チオフエン、6-ニトロベンゾ〔b〕チオフエン、7-ニトロベンゾ〔b〕チオフエンなどのニトロ基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、4-アミノベンゾ〔b〕チオフエン、5-アミノベンゾ〔b〕チオフエン、6-アミノベンゾ〔b〕チオフエン、7-アミノベンゾ〔b〕チオフエンなどのアミノ基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、4-カルバモイルベンゾ〔b〕チオフエン、5-カルバモイルベンゾ〔b〕チオフエン、6-カルバモイルベンゾ〔b〕チオフエン、7-カルバモイルベンゾ〔b〕チオフエンなどのアミド基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、4-フルオロベンゾ〔b〕チオフエン、5-フルオロベンゾ〔b〕チオフエン、6-

フルオロベンゾ〔b〕チオフエン、7-フルオロベンゾ〔b〕チオフエン、4-クロロベンゾ〔b〕チオフエン、5-クロロベンゾ〔b〕チオフエン、6-クロロベンゾ〔b〕チオフエン、7-クロロベンゾ〔b〕チオフエン、4-ブロモベンゾ〔b〕チオフエン、5-ブロモベンゾ〔b〕チオフエン、6-ブロモベンゾ〔b〕チオフエン、7-ブロモベンゾ〔b〕チオフエン、4-ヨードベンゾ〔b〕チオフエン、5-ヨードベンゾ〔b〕チオフエン、6-ヨードベンゾ〔b〕チオフエン、7-ヨードベンゾ〔b〕チオフエンなどのハロゲン基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、4-ジシアノビニルベンゾ〔b〕チオフエン、5-ジシアノビニルベンゾ〔b〕チオフエン、6-ジシアノビニルベンゾ〔b〕チオフエン、7-ジシアノビニルベンゾ〔b〕チオフエンなどのジシアノビニル基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、N-メチルベンゾ〔b〕チオフエン、N-エチルベンゾ〔b〕チオフエン、N-n-プロピルベンゾ〔b〕チオフエン、N-i s o-プロピルベンゾ〔b〕チオフエン、N-n-ブチルベンゾ〔b〕チオフエン、N-s e c-ブチルベンゾ〔b〕チオフエン、N-t-ブチルベンゾ〔b〕チオフエンなどのN-アルキル基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、などを挙げることができる。

### 【0032】

一般式(6)で示される最も代表的なベンゾ〔b〕セレノフェン類の具体例としては、ベンゾ〔b〕セレノフェン4-カルボン酸、ベンゾ〔b〕セレノフェン5-カルボン酸、ベンゾ〔b〕セレノフェン6-カルボン酸、ベンゾ〔b〕-セレノフェン7-カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ〔b〕セレノフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ〔b〕セレノフェン4-スルホン酸、ベンゾ〔b〕セレノフェン5-スルホン酸、ベンゾ〔b〕セレノフェン6-スルホン酸、ベンゾ〔b〕セレノフェン7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ〔b〕セレノフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ〔b〕セレノフェン、5-メチルベンゾ〔b〕セレノフェン、6-メチルベンゾ〔b〕セレノフェン、7-メチルベンゾ〔b〕セレノフェン、4-エチルベンゾ〔b〕セレノフェン、5-エチルベンゾ〔b〕セレノフェン、6-エチルベンゾ〔b〕セ

レノフェン、7-エチルベンゾ [b] セレノフェン、4-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、5-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、6-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、7-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、4-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、5-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、6-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、7-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、4-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、5-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、6-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、7-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、4-s e c-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、5-s e c-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、6-s e c-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、7-s e c-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、4-t-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、5-t-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、6-t-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、7-t-ブチルベンゾ [b] セレノフェンなどのアルキル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-メトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-メトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-メトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-メトキシベンゾ [b] セレノフェン、4-エトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-エトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-エトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-エトキシベンゾ [b] セレノフェン、4-n-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、5-n-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、6-n-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、7-n-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、4-i s o-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、5-i s o-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、6-i s o-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、7-i s o-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、4-n-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-n-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-n-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-n-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、4-s e c-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-s e c-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-s e c-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-s e c-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、4-t-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-t-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-t-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン

ン、7-ヒドロキシベンゾ [b] セレノフェンなどのアルコキシ基置換ベンゾ  
[b] セレノフェン類、4-アセチルベンゾ [b] セレノフェン、5-アセチル  
ベンゾ [b] セレノフェン、6-アセチルベンゾ [b] セレノフェン、7-アセ  
チルベンゾ [b] セレノフェンなどのアシル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類  
、ベンゾ [b] セレノフェン4-カルバルデヒド、ベンゾ [b] セレノフェン5  
-カルバルデヒド、ベンゾ [b] セレノフェン6-カルバルデヒド、ベンゾ [b  
] セレノフェン7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ [b] セレノ  
フェン類、ベンゾ [b] セレノフェン4-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] セレ  
ノフェン5-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン6-カルボン酸メチ  
ル、ベンゾ [b] セレノフェン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル  
基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、ベンゾ [b] セレノフェン4-スルホン酸  
メチル、ベンゾ [b] セレノフェン5-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] セレノ  
フェン6-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン7-スルホン酸メチル  
などのスルホン酸エステル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、ベンゾ [b] セ  
レノフェン4-カルボニトリル、ベンゾ [b] セレノフェン5-カルボニトリル  
、ベンゾ [b] セレノフェン6-カルボニトリル、ベンゾ [b] セレノフェン7  
-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-ヒドロ  
キシベンゾ [b] セレノフェン、5-ヒドロキシベンゾ [b] セレノフェン、6  
-ヒドロキシベンゾ [b] セレノフェン、7-ヒドロキシベンゾ [b] セレノフ  
ェンなどのヒドロキシ基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-ニトロベンゾ [b  
] セレノフェン、5-ニトロベンゾ [b] セレノフェン、6-ニトロベンゾ [b  
] セレノフェン、7-ニトロベンゾ [b] セレノフェンなどのニトロ基置換ベ  
ンゾ [b] セレノフェン類、4-アミノベンゾ [b] セレノフェン、5-アミノ  
ベンゾ [b] セレノフェン、6-アミノベンゾ [b] セレノフェン、7-アミノ  
ベンゾ [b] セレノフェンなどのアミノ基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4  
-カルバモイルベンゾ [b] セレノフェン、5-カルバモイルベンゾ [b] セレ  
ノフェン、6-カルバモイルベンゾ [b] セレノフェン、7-カルバモイルベン  
ゾ [b] セレノフェンなどのアミド基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-フ  
ルオロベンゾ [b] セレノフェン、5-フルオロベンゾ [b] セレノフェン、6

一フルオロベンゾ〔b〕セレノフェン、7一フルオロベンゾ〔b〕セレノフェン、4一クロロベンゾ〔b〕セレノフェン、5一クロロベンゾ〔b〕セレノフェン、6一クロロベンゾ〔b〕セレノフェン、7一クロロベンゾ〔b〕セレノフェン、4一ブromoベンゾ〔b〕セレノフェン、5一ブromoベンゾ〔b〕セレノフェン、6一ブromoベンゾ〔b〕セレノフェン、7一ブromoベンゾ〔b〕セレノフェン、4一ヨードベンゾ〔b〕セレノフェン、5一ヨードベンゾ〔b〕セレノフェン、6一ヨードベンゾ〔b〕セレノフェン、7一ヨードベンゾ〔b〕セレノフェンなどのハロゲン基置換ベンゾ〔b〕セレノフェン類、4一ジシアノビニルベンゾ〔b〕セレノフェン、5一ジシアノビニルベンゾ〔b〕セレノフェン、6一ジシアノビニルベンゾ〔b〕セレノフェン、7一ジシアノビニルベンゾ〔b〕セレノフェンなどのジシアノビニル基置換ベンゾ〔b〕セレノフェン類、N一メチルベンゾ〔b〕セレノフェン、N一エチルベンゾ〔b〕セレノフェン、N一n一プロピルベンゾ〔b〕セレノフェン、N一i s o一プロピルベンゾ〔b〕セレノフェン、N一n一ブチルベンゾ〔b〕セレノフェン、N一s e c一ブチルベンゾ〔b〕セレノフェン、N一t一ブチルベンゾ〔b〕セレノフェンなどのN一アルキル基置換ベンゾ〔b〕セレノフェン類、などを挙げることができる。

### 【0033】

一般式(6)で示される最も代表的なベンゾ〔b〕テルロフェン類の具体例としては、ベンゾ〔b〕テルロフェン一4一カルボン酸、ベンゾ〔b〕テルロフェン一5一カルボン酸、ベンゾ〔b〕テルロフェン一6一カルボン酸、ベンゾ〔b〕一テルロフェン7一カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ〔b〕テルロフェン一4一スルホン酸、ベンゾ〔b〕テルロフェン一5一スルホン酸、ベンゾ〔b〕テルロフェン一6一スルホン酸、ベンゾ〔b〕テルロフェン一7一スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4一メチルベンゾ〔b〕テルロフェン、5一メチルベンゾ〔b〕テルロフェン、6一メチルベンゾ〔b〕テルロフェン、7一メチルベンゾ〔b〕テルロフェン、4一エチルベンゾ〔b〕テルロフェン、5一エチルベンゾ〔b〕テルロフェン、6一エチル

ベンゾ [b] テルロフェン、7-エチルベンゾ [b] テルロフェン、4-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、5-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、6-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、7-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、4-i s o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、5-i s o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、6-i s o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、7-i s o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、4-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、5-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、6-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、7-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、4-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、5-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、6-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、7-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、4-t-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、5-t-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、6-t-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、7-t-ブチルベンゾ [b] テルロフェンなどのアルキル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-メトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-メトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-メトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-メトキシベンゾ [b] テルロフェン、4-エトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-エトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-エトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-エトキシベンゾ [b] テルロフェン、4-n-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、5-n-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、6-n-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、7-n-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、4-i s o-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、5-i s o-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、6-i s o-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、7-i s o-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、4-n-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-n-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-n-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-n-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、4-s e c-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-s e c-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-s e c-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-s e c-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、4-t-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-t-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-t-ブトキシベンゾ [

b) テルロフェン、7-ヒドロキシベンゾ [b] テルロフェンなどのアルコキシ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-アセチルベンゾ [b] テルロフェン、5-アセチルベンゾ [b] テルロフェン、6-アセチルベンゾ [b] テルロフェン、7-アセチルベンゾ [b] テルロフェンなどのアシル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、ベンゾ [b] テルロフェン4-カルバルデヒド、ベンゾ [b] テルロフェン5-カルバルデヒド、ベンゾ [b] テルロフェン6-カルバルデヒド、ベンゾ [b] テルロフェン7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、ベンゾ [b] テルロフェン4-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン5-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン6-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、ベンゾ [b] テルロフェン4-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン5-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン6-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、ベンゾ [b] テルロフェン4-カルボニトリル、ベンゾ [b] テルロフェン5-カルボニトリル、ベンゾ [b] テルロフェン6-カルボニトリル、ベンゾ [b] テルロフェン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-ヒドロキシベンゾ [b] テルロフェン、5-ヒドロキシベンゾ [b] テルロフェン、6-ヒドロキシベンゾ [b] テルロフェン、7-ヒドロキシベンゾ [b] テルロフェンなどのヒドロキシ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-ニトロベンゾ [b] テルロフェン、5-ニトロベンゾ [b] テルロフェン、6-ニトロベンゾ [b] テルロフェン、7-ニトロベンゾ [b] テルロフェンなどのニトロ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-アミノベンゾ [b] テルロフェン、5-アミノベンゾ [b] テルロフェン、6-アミノベンゾ [b] テルロフェン、7-アミノベンゾ [b] テルロフェンなどのアミノ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-カルバモイルベンゾ [b] テルロフェン、5-カルバモイルベンゾ [b] テルロフェン、6-カルバモイルベンゾ [b] テルロフェン、7-カルバモイルベンゾ [b] テルロフェンなどのアミド基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-フルオロベンゾ [b] テルロフェン、5-フルオロベンゾ [b] テ



ルロフェン、6-フルオロベンゾ〔b〕テルロフェン、7-フルオロベンゾ〔b〕テルロフェン、4-クロロベンゾ〔b〕テルロフェン、5-クロロベンゾ〔b〕テルロフェン、6-クロロベンゾ〔b〕テルロフェン、7-クロロベンゾ〔b〕テルロフェン、4-ブロモベンゾ〔b〕テルロフェン、5-ブロモベンゾ〔b〕テルロフェン、6-ブロモベンゾ〔b〕テルロフェン、7-ブロモベンゾ〔b〕テルロフェン、4-ヨードベンゾ〔b〕テルロフェン、5-ヨードベンゾ〔b〕テルロフェン、6-ヨードベンゾ〔b〕テルロフェン、7-ヨードベンゾ〔b〕テルロフェンなどのハロゲン基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、4-ジシアノビニルベンゾ〔b〕テルロフェン、5-ジシアノビニルベンゾ〔b〕テルロフェン、6-ジシアノビニルベンゾ〔b〕テルロフェン、7-ジシアノビニルベンゾ〔b〕テルロフェンなどのジシアノビニル基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、N-メチルベンゾ〔b〕テルロフェン、N-エチルベンゾ〔b〕テルロフェン、N-n-プロピルベンゾ〔b〕テルロフェン、N-i s o-プロピルベンゾ〔b〕テルロフェン、N-n-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、N-s e c-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェン、N-t-ブチルベンゾ〔b〕テルロフェンなどのN-アルキル基置換ベンゾ〔b〕テルロフェン類、などを挙げることができる。

#### 【0034】

このなかでカルボキシル基置換複素環式化合物、スルホン酸基置換複素環式化合物、シアノ基置換複素環式化合物、ニトロ基置換複素環式化合物、アミド基置換複素環式化合物、ハロゲン基置換複素環式化合物などが実用上好ましく、カルボキシル基置換複素環式化合物、スルホン酸基置換複素環式化合物が特に好ましい。

#### 【0035】

このなかで複素環式化合物としては、インドール誘導体類が好ましく用いられる。

#### 【0036】

前記の複素環式化合物三量体（a）の合成法で用いる酸化剤は、特に限定されないが、例えば塩化第二鉄6水和物、無水塩化第二鉄、硝酸第二鉄9水和物、硫

酸第二鉄  $n$  水和物、硫酸第二鉄アンモニウム 12 水和物、過塩素酸第二鉄  $n$  水和物、テトラフルオロホウ酸第二鉄、塩化第二銅、硝酸第二銅、硫酸第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、テトラフルオロホウ酸ニトロソニウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸素酸カリウムなどを挙げることができる。このなかで塩化第二鉄 6 水和物、無水塩化第二鉄、塩化第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、過硫酸アンモニウムが実用上好ましく、その中でも塩化第二鉄 6 水和物、無水塩化第二鉄が最も実用上好ましい。なお、これらの酸化剤はそれぞれ単独で用いても、また 2 種以上を任意の割合で併用して用いてもよい。

#### 【0037】

前記の複素環式化合物三量体 (a) の合成法で用いる複素環式化合物と、酸化剤とのモル比は、複素環式化合物：酸化剤 = 1 : 0.5 ~ 100、好ましくは 1 : 1 ~ 50 で用いられる。ここで、酸化剤の割合が低いと反応性が低下して原料が残存し、逆にその割合があまり高いと生成した三量体を過酸化して、生成物の劣化を引き起こすことがある。

#### 【0038】

前記の複素環式化合物三量体 (a) の合成法で用いる溶媒は、水、有機溶媒が使用できる。有機溶媒は特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、 $\gamma$ -ブチラクトン、プロピレンカーボネート、スルホラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、N-メチルピロリドン、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンなどが用いられる。なお、これらの溶媒はそれぞれ単独で用いても、また 2 種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。これら溶媒のなかでは、アセトン、アセトニトリル、1,4-ジオキサン、 $\gamma$ -ブチラクトン、N,N-ジメチルホルムアミドなどが好ましく、とくにアセトニトリルが実用上もっとも好ましい。

#### 【0039】

また、前記の複素環式化合物三量体 (a) の合成法では水と有機溶媒を共存させて反応させることが特に好ましい。前記複素環式化合物と、水との使用モル比は、複素環式化合物：水＝1：1000～1000：1、好ましくは1：100～100：1で用いられる。ただし、酸化剤が結晶水を持っている場合は、その結晶水量も水として計量する。ここで、水の割合が低いと反応が暴走して三量体を過酸化して構造劣化すると同時に、三量体に対してドーパントとなる  $X^{a-}$  が効率良くドーブできない場合があり、導電率が低下することがある。逆にその割合が高すぎると酸化反応の進行を妨げて反応収率が低下することがある。

#### 【0040】

前記の複素環式化合物三量体 (a) の合成法では、反応時の複素環式化合物の濃度は、溶媒に対して0.01質量%以上、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは1～30質量%の範囲である。

#### 【0041】

本発明で用いられる一般式 (2) ～ (4) で示される複素環式化合物三量体 (a) 中の  $X^{a-}$  はドーパントであり、重合中の酸化剤等に由来するプロトン酸の陰イオンである。具体的には、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等の1～3価の陰イオンであり、好ましくは塩素イオン、硫酸イオン、ほうフッ化イオンなどの1～2価の陰イオンである。最も好ましいのは塩素イオンなどの1価の陰イオンである。例えば、酸化剤として無水塩化第二鉄を選んで重合を行った場合、インドール誘導体三量体中のドーパント  $X^{a-}$  は塩素イオンとなり、トリフルオロ酢酸第二銅を用いて重合を行った場合は、ドーパント  $X^{a-}$  はトリフルオロ酢酸イオンとなる。

#### 【0042】

前記の複素環式化合物三量体 (a) の合成法で得られる複素環式化合物三量体 (a) は、酸化剤として過酸化水素やオゾンを用いる場合以外はドーブ型の複素環式化合物三量体 (a) であり、その繰り返し単位に対するドーパント  $X^{a-}$  の

モル比（ドーパ率） $m$ は0.001～0.5である。酸化剤として過酸化水素またはオゾンを用いると $m=0$ となる。

#### 【0043】

複素環式化合物三量体（a）は、溶媒（b）への溶解性をより向上する目的で脱ドーパ処理をしたものを用いることができる。脱ドーパの処理方法としては特に限定されるものではないが、例えば従来から各種導電性ポリマー、電荷移動錯体の脱ドーパ工程として公知の方法が用いられる。すなわちアンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ性溶液中にインドール誘導体三量体（A）を懸濁させてドーパント $X^a-$ を除去する方法、または還元処理により脱ドーパ型のインドール誘導体三量体（すなわち、ドーパ率 $m=0$ ）を得る方法が挙げられる。

#### 【0044】

複素環式化合物三量体（a）は、積層構造を有することにより、より導電性能が優れる場合がある。層間隔は0.1～5.0 nmである積層構造を有していることが好ましく、0.1～2.0 nmが更に好ましく、特に0.1～1.0 nmが好ましい。このような超微細積層構造をもつ化合物は、剛性、強度、耐熱性などの物性が良好である。ただし、層間隔が0.1 nm以上で積層構造がより安定となる傾向にあり、また2.0 nm以下で三量体相互間での電子ホッピング伝導がより容易になり、導電性が向上する傾向がある。

#### 【0045】

なお、複素環式化合物三量体（a）は、このままでも使用できるが、公知の方法によって酸によるドーピング処理方法を実施して、外部ドーパントを付与したものを用いることが出来る。例えば酸性溶液中に複素環式化合物三量体を浸漬させるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。ドーピング処理に用いる酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、p-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸や、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパン）スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有

機溶媒の混合溶液である。なお、これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

#### 【0046】

また、非対称型の複素環式化合物三量体(a)である一般式(4)で示されるインドール誘導体三量体酸化体の製造方法としては、非対称型のインドール誘導体三量体を、溶媒中で公知の酸化剤によって酸化処理することによって得ることが出来るが、外部ドーパントX<sup>-</sup>a<sup>-</sup>がドーブされたインドール誘導体三量体を、単にドーブ型から脱酸処理または還元処理によって脱ドーブ型にすることにより酸化剤を用いることなく酸化反応がより効率的に進行し、インドール誘導体三量体酸化体が得られる場合があり、工業的に非常に適した製造方法である。

#### 【0047】

一方、対称型の複素環式化合物三量体(a)である一般式(5)で示される複素環式化合物酸化体の製造方法としては、公知の方法によって得ることが出来る。例えば、特開平2001-261680号公報に記載された方法によって対称型のインドール誘導体三量体が製造することが出来る。

#### 【0048】

これらの複素環式化合物三量体(a)は、合成後、再結晶、再沈精製、昇華精製等の精製方法を用いて高純度化をして用いると性能が向上する場合がある。

#### 【0049】

また、本発明の必須構成成分である溶媒(b)は、複素環式化合物三量体(a)、カーボンナノチューブ(c)、高分子化合物(d)、塩基性化合物(e)、界面活性剤(f)、シランカップリング剤(g)、及びコロイダルシリカ(h)を溶解または分散するものであれば特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル等のエチレングリコール類、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレ

ングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等のピロリドン類、ジメチルスルオキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル、 $\beta$ -メトキシイソ酪酸メチル、 $\alpha$ -ヒドロキシイソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル類等が好ましく用いられる。

#### 【0050】

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物のもう一つの必須構成成分であるカーボンナノチューブ(c)は、特に限定されるものではなく、単層カーボンナノチューブや何層かが同心円状に重なった多層カーボンナノチューブやこれらがコイル状になったものでも用いることが出来る。例えばカーボンナノチューブについて更に詳しく説明すると、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が、複数個入れ子構造になったものであり、nmオーダーの外径が極めて微小な物質が例示される。

#### 【0051】

本発明に用いられるカーボンナノチューブ(c)の製造方法については、特に限定されるものではない。具体的には、二酸化酸素の接触水素還元、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法等で製造されるものが用いることが出来る。以上の製造方法によって得られるカーボンナノチューブとしては、好ましくは単層カーボンナノチューブであり、更に洗浄法、遠心分離法、ろ過法、酸化法、クロマトグラフ法等の種々の精製法によって、より高純度化されたカーボンナノチューブの方が、各種機能を十分に発現して好ましく用いられる。

#### 【0052】

また、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物において、高分子化合物(d)を用いることにより薄膜の基材密着性、強度は更に向上する。本発明に用いられる高分子化合物(d)としては、本発明に用いる溶媒(b)に溶解または分散(エマルション形成)可能であれば特に限定されるものではないが、具体的にはポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド、ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸などのポリアクリ

ルアマイド類、ポリビニルピロリドン類、アルキド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂、ユリア樹脂、ポリイミド樹脂、マレイン酸樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、スチレン樹脂、アクリル／スチレン共重合樹脂、酢酸ビニル／アクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン／マレイン酸共重合樹脂、フッ素樹脂及びこれらの共重合体などが用いられる。またこれらの高分子化合物 (G) は 2 種以上を任意の割合で混合したものであってもよい。

#### 【0053】

これら高分子化合物 (d) の中でも水溶性高分子化合物または水系でエマルジョンを形成する高分子化合物が好ましく用いられ、特に好ましくはアニオン基を有する高分子化合物が用いられる。また、その中でも、水系アクリル樹脂、水系ポリエステル樹脂、水系ウレタン樹脂および水系塩素化ポリオレフィン樹脂のうちの 1 種または 2 種以上を混合して使用することが好ましい。

#### 【0054】

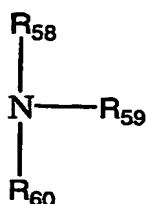
本発明のカーボンナノチューブ含有組成物を構成する塩基性化合物 (e) は、カーボンナノチューブ含有組成物中に添加することにより複素環式化合物三量体 (a) を脱ドーブし、溶媒 (b) への溶解性をより向上させる効果がある。またスルホン酸基及びカルボキシル基と塩を形成することにより水への溶解性が特段に向上するとともに、カーボンナノチューブ (c) の溶媒 (b) への可溶化あるいは分散化が促進される。塩基性化合物 (e) としては、特に限定されるものではないが、例えば、アンモニア、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類やアンモニウム塩類、無機塩基などが好ましく用いられる。

#### 【0055】

塩基性化合物 (e) として用いられるアミン類の構造式を下式に示す。

#### 【0056】

## 【化13】



(10)

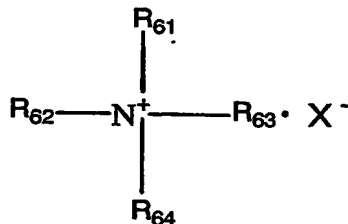
## 【0057】

式中、 $R_{58} \sim R_{60}$ は各々互いに独立に水素、炭素数1～4 ( $C_1 \sim C_4$ )のアルキル基、 $CH_2OH$ 、 $CH_2CH_2OH$ 、 $CONH_2$ または $NH_2$ を表す。

本発明の塩基性化合物(e)として用いられるアンモニウム塩類の構造式を下式に示す。

## 【0058】

## 【化14】



(11)

## 【0059】

式中、 $R_{61} \sim R_{64}$ は各々互いに独立に水素、炭素数1～4 ( $C_1 \sim C_4$ )のアルキル基、 $CH_2OH$ 、 $CH_2CH_2OH$ 、 $CONH_2$ または $NH_2$ を表し； $X^-$ は $OH^-$ 、 $1/2 \cdot SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $1/2 CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $1/2 \cdot (COO)_2^{2-}$ 、または $R'COO^-$  [式中、 $R'$ は炭素数1～3 ( $C_1 \sim C_3$ )のアルキル基である]を表す。

## 【0060】

環式飽和アミン類としては、ピペリジン、ピロリジン、モリホリン、ピペラジン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合



物などが好ましく用いられる。

#### 【0061】

環式不飽和アミン類としては、ピリジン、 $\alpha$ -ピコリン、 $\beta$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピロリン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

#### 【0062】

無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの水酸化物塩が好ましく用いられる。

塩基性化合物 (e) は2種以上を混合して用いても良い。例えば、アミン類とアンモニウム塩類を混合して用いることにより更に導電性を向上させることができる。具体的には、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 、 $\text{NH}_3 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などが挙げられる。またこれらの混合比は任意の割合で用いることができるが、アミン類/アンモニウム塩類 = 1/10 ~ 10/0 が好ましい。

#### 【0063】

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物は、前記成分 (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) の成分のみでもカーボンナノチューブが可溶化あるいは分散化して、長期保存においても分離や凝集せず、性能の良い膜を形成することが可能であるが、界面活性剤 (f) を加えると更に可溶化あるいは分散化が促進するとともに平坦性、塗布性及び導電性などが向上する。界面活性剤 (f) の具体例としては、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸、ジアルキルスルホコハク酸、 $\alpha$ -スルホン化脂肪酸、N-メチル-N-オレイルタウリン、石油スルホン酸、アルキル硫酸、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸、アルキルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物およびこれらの塩などのアニオン系界面活性剤、第一〜第三脂肪アミン、四級アンモニウ

ム、テトラアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウムアルキルピリジニウム、2-アルキル-1-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウム、N, N-ジアルキルモルホリニウム、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミド、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物の第四級アンモニウムおよびこれらの塩などのカチオン系界面活性剤、N, N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N, N, N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタイン、N, N-ジアルキル-N, N-ビスポリオキシエチレンアンモニウム硫酸エステルベタイン、2-アルキル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどのベタイン類、N, N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸塩などのアミノカルボン酸類などの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化ヒマシ油、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステル、トリアルキルアミノオキサイドなどの非イオン系界面活性剤およびフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノールなどのフッ素系界面活性剤が用いられる。ここで、アルキル基は炭素数1~24が好ましく、炭素数3~18がより好ましい。なお、界面活性剤は二種以上用いても何らさしつかえない。

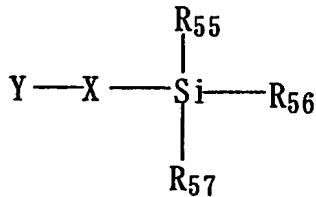
#### 【0064】

本発明では複素環式化合物三量体(a)、溶媒(b)及びカーボンナノチューブ(c)、高分子化合物(d)、塩基性化合物(e)、界面活性剤(f)の成分を含む架橋性カーボンナノチューブ含有組成物に更にシランカップリング剤(g)を併用することができる。シランカップリング剤(h)を併用したカーボンナ

ノチューブ含有組成物から得られる薄膜の耐水性は著しく向上する。シランカップリング剤 (g) としては、一般式 (1) で示されるシランカップリング剤 (g) が、

【0065】

【化15】



(1)

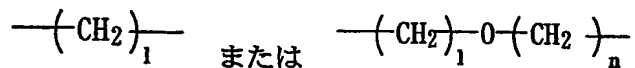
【0066】

(上記式中、R<sub>55</sub>、R<sub>56</sub>、R<sub>57</sub>は各々独立に、水素、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン基よりなる群から選ばれた基である。

Xは

【0067】

【化16】



【0068】

を示し、1及びnは0～6までの数である。Yは水酸基、チオール基、アミノ基、エポキシ基及びエポキシシクロヘキシル基よりなる群から選ばれた基である。  
) が用いられる。

## 【0069】

具体的にはエポキシ基を持つものとしては $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等、アミノ基を持つものとしては $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -アミノエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロポキシプロピルトリメトキシシラン等、チオール基を持つものとしては $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルメチルジメトキシシラン等、水酸基を持つものとしては $\beta$ -ヒドロキシエトキシエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン等、エポキシシクロヘキシル基をもつものとしては、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

## 【0070】

本発明では複素環式化合物三量体(a)、溶媒(b)及びカーボンナノチューブ(c)、高分子化合物(d)、塩基性化合物(e)、界面活性剤(f)、シランカップリング剤(c)の成分を含む架橋性カーボンナノチューブ含有組成物に更にコロイダルシリカ(e)を併用することができる。コロイダルシリカ(h)を併用したカーボンナノチューブ含有組成物から得られる薄膜の表面硬度や耐候性は著しく向上する。本発明に用いられるコロイダルシリカ(h)は、特に限定されないが、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合溶媒に分散されているものが好ましく用いられる。有機溶剤としては、特に限定されないが例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル等のエチレングリコール類、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類等が好ましく用いられる。

## 【0071】

また、コロイダルシリカの粒子径としては、1 nm～300 nmのものが用いられ、好ましくは1 nm～150 nm、更に好ましくは1 nm～50 nmの範囲のものが用いられる。ここで粒子径が大きすぎると硬度が不足し、またコロイダルシリカ自体の溶液安定性も低下してしまう。

#### 【0072】

前記複素環式化合物三量体 (a) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対して成分 (a) が0.001～50 質量部が好ましく、より好ましくは0.01～30 質量部である。成分 (a) が0.001 質量部未満では導電性が劣ったり、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低くなったりする。一方、50 質量部を越えると導電性はピークに達して大きく増加しないし、高粘度化して、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低くなったりする。

#### 【0073】

前記カーボンナノチューブ (c) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対して成分 (c) が0.0001～20 質量部が好ましく、より好ましくは0.001～10 質量部である。成分 (c) が0.0001 質量部未満では導電性等のカーボンナノチューブの性能が低下する。一方、20 質量部を越えると、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低下する。

#### 【0074】

前記高分子化合物 (d) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対して0.1～400 質量部が好ましく、より好ましくは0.5～300 質量部である。0.1 質量部以上では成膜性、成形性、強度がより向上し、一方400 質量部以下の時、複素環式化合物三量体 (a) やカーボンナノチューブ (c) の溶解性の低下が少なく、高い導電性が維持される。

#### 【0075】

前記塩基性化合物 (e) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対して0.1～10 質量部が好ましく、より好ましくは0.1～5 質量部である。塩基性化合物 (e) の割合が10 質量部以下の時、溶解性が良く、導電性に優れるなど好ましい。

## 【0076】

前記界面活性剤 (f) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対して 0.0001～10 重量部、好ましくは 0.01～5 重量部である。界面活性剤の割合が 10 重量部を超えると塗布性は向上するが、導電性が劣るなどの現象が生じるとともに、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低下する。

## 【0077】

前記シランカップリング剤 (g) と溶媒 (b) の使用割合は、成分 (b) 100 質量部に対して成分 (g) が 0.001～20 質量部が好ましく、より好ましくは 0.01～15 質量部である。シランカップリング剤 (g) 0.001 質量部未満では耐水性及び／または耐溶剤性の向上幅が比較的小さく、一方、20 質量部を越えると溶解性、平坦性、透明性、及び導電性が悪化することがある。

## 【0078】

また、前記コロイダルシリカ (h) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対して成分 (h) が 0.001～100 質量部が好ましく、より好ましくは 0.01～50 質量部である。成分 (h) 0.001 質量部以上で耐水性、耐候性及び硬度の向上幅が大きく、一方、100 質量部を越えると溶解性、平坦性、透明性、及び導電性が悪化することがある。

## 【0079】

更に本発明に用いられるカーボンナノチューブ含有組成物には、必要に応じて、可塑剤、分散剤、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、保存安定剤、接着助剤、増粘剤などの公知の各種物質を添加して用いることができる。

## 【0080】

また、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物には、その導電性を更に向上させるために導電性物質を含有させることができる。導電性物質としては、導電性カーボンブラック、黒鉛等の炭素系物質、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物、銀、ニッケル、銅等の金属が挙げられる

## 【0081】

これらの構成成分を混合する際、超音波、ホモジナイザー、スパイラルミキサー、プラネタリーミキサー、ディスペーサー、ハイブリットミキサーなどの攪拌又は混練装置が用いられ、特に超音波照射処理をすることが好ましい。超音波照射処理の条件としては特に限定されるものではないが、カーボンナノチューブを溶媒中に均一に分散あるいは溶解させるだけの十分な超音波の強度と処理時間があればよい。例えば、超音波発振機における定格出力が超音波発振機の単位底面積当たり  $0.1 \sim 2.0$  ワット/cm<sup>2</sup> が好ましく、より好ましくは  $0.3 \sim 1.5$  ワット/cm<sup>2</sup> の範囲、発振周波数が  $10 \sim 200$  KHz が好ましく、より好ましくは  $20 \sim 100$  KHz の範囲で行うのがよい。また、超音波照射処理の時間は 1 分～48 時間が好ましく、より好ましくは 5 分から 48 時間である。この後、更にボールミル、振動ミル、サンドミル、ロールミルなどのボール型混練装置を用いて分散あるいは溶解を徹底化することが望ましい。

#### 【0082】

本発明においてカーボンナノチューブ含有組成物を塗工し薄膜を形成する基材としては、高分子化合物、プラスチック、木材、紙材、セラミックス及びそのフィルム、発泡体、多孔質膜、エラストマーまたはガラス板などが用いられる。例えば高分子化合物、プラスチック及びフィルムとしては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリウレタン、そのフィルム、発泡体及びエラストマーなどがある。これらの高分子フィルムは、少なくともその一つの面上に薄膜を形成させるため、該薄膜の密着性を向上させる目的で上記フィルム表面をコロナ表面処理またはプラズマ処理することが好ましい。

#### 【0083】

本発明の薄膜を形成するのに用いられるカーボンナノチューブ含有組成物は、一般の塗工に用いられる方法によって基材の表面に加工され、薄膜を形成する。

例えばグラビアコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、スピncerコーター、バーコーター、リバーコーター、キスコーター、ファンテンコーター、ロッドコーター、エアドクターコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、キャストコーター、スクリーンコーター等の塗布方法、エアスプレー、エアレススプレー等のスプレーコーティング等の噴霧方法、ディップ等の浸漬方法等が用いられる。

#### 【0084】

カーボンナノチューブ含有組成物を塗布し薄膜を形成した後の処理は、常温で放置することもできるが、加熱処理することもできる。加熱処理により成分(c)、成分(d)、成分(e)と成分(a)の架橋反応が更に促進して、耐水性をより短時間で付与でき、また残留する成分(b)の量をより低下することができ導電性がさらに向上するため好ましい。加熱処理温度は、20℃以上、250℃以下、特に40℃～200℃の加熱が好ましい。250℃より高いと複素環式化合物三量体(a)自体が分解してしまい導電性が著しく低下することがある。

#### 【0085】

薄膜の塗布膜厚は、0.01～100  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、更に好ましくは0.1～50  $\mu\text{m}$ の範囲で適用される。

本発明の複合体は、このままでも優れた導電性を有するものであるが、基材の少なくとも一つの面上に、カーボンナノチューブ含有組成物を塗布し薄膜を形成した後に、酸によりドーピング処理を行い、次いで常温で放置あるいは加熱処理をすることにより、さらに導電性を向上させることができる。

#### 【0086】

酸によるドーピング処理方法については特に限定されるものではなく公知の方法を用いることができるが、例えば酸性溶液中に導電体を浸漬させるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、p-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸や、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン)スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高



分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有機溶媒の混合溶液である。なお、これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

#### 【0087】

##### 【実施例】

本発明について実施例（想定）を挙げて更に詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【0088】

なお、インドール誘導体三量体合成例において、元素分析測定は、サーモクエスト社製 EA1110で測定できる。

導電率測定は、三菱化学製ロレスター計 MCP-T350（4端子法：電極間距離1mm）で測定できる。

さらに、X線回折解析（XRD）は、理学電機株式会社製 RINT-1100（管球：CuK $\alpha$  X線）で測定できる。

#### 【0089】

（合成例1）インドール-5-カルボン酸三量体の合成

200mlの三口フラスコにアセトニトリル10mlを入れ、インドール-5-カルボン酸1.42gを溶解する。一方、酸化剤溶液の調製はアセトニトリル40mlに対して、無水塩化第二鉄16.2g、水5.4gを溶解して10分間攪拌する。

次に、インドール-5-カルボン酸水溶液に30分間かけて、調製した酸化剤溶液を滴下した後、60℃で10時間攪拌する。反応溶液は若干の発熱を伴いながら薄黄色から淡緑色に変化し、そのpHは1以下となる。反応終了後、桐山漏斗で吸引濾過し、アセトニトリル次いでメタノールで洗浄し、乾燥して、淡緑色の6,11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2,3-a:2',3'-c]カルバゾール-2,9,14-トリカルボン酸、（インドール-5-カルボン酸三量体）1.12g（収率79%）を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10mm、厚さ1mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定すると、約0.41S/cmとなる。元素分析の結果は（C<sub>9</sub>.00H<sub>4</sub>.90N

1.09 O 1.98 C 10.11) 3となる。また、X線回折結晶解析の結果、層間隔は0.48 nmとなる。

#### 【0090】

(合成例2) インドール-5-スルホン酸三量体の合成

合成例1においてインドール-5-カルボン酸の代わりにインドール-5-スルホン酸を使用する以外は合成例1と同様な方法で重合を行なう。緑色の6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2, 3-a:2', 3'-c]カルバゾール-2, 9, 14-トリスルホン酸、(インドール-5-スルホン酸三量体) 1.01 g (収率71%)を得られる。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定すると、約0.56 S/cmとなる。元素分析の結果は(C 8.00 H 4.85 N 1.06 O 3.01 S 1.06 C 10.11) 3となる。

#### 【0091】

(合成例3) インドール-5-カルボニトリル三量体の合成

合成例1においてインドール-5-カルボン酸の代わりにインドール-5-カルボニトリルを使用する以外は合成例1と同様な方法で重合を行なう。緑色の6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2, 3-a:2', 3'-c]カルバゾール-2, 9, 14-トリカルボニトリル、(インドール-5-カルボニトリル三量体) 1.22 g (収率86%)を得られる。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定すると、約0.50 S/cmとなる。元素分析の結果は(C 9.00 H 4.03 N 1.97 C 10.10) 3となる。また、X線回折結晶解析の結果、層間隔は0.44 nmとなる。

#### 【0092】

(合成例5) インドール-5-カルボン酸三量体酸化体の合成

合成例4にて合成したインドール-5-カルボン酸三量体1.00 gを、1 M アンモニア水50 ml中に溶解させ、1時間攪拌する。攪拌後、アセトニトリル500 mlに最沈殿させて、得られた沈殿物を桐山漏斗で吸引濾過し、水、次いでアセトニトリルで洗浄し、乾燥すると、黒色の酸化型インドール-5-カルボ

ン酸三量体 0.92 g を得られる。元素分析の結果は (C 9.00 H 4.34 N 1.07 O 1.99) 3 となる。

#### 【0093】

(合成例 6) 対称型インドール三量体の合成

300 ml の三口フラスコにオキシンドール 50.0 g を、オキシ塩化りん 100 ml を溶媒として、空气中 100℃、10 時間攪拌した。反応液を氷水にゆっくり注ぎ込み過剰のオキシ塩化りんをつぶした後、水酸化ナトリウム水溶液で中和する。この溶液からクロロホルムで目的の化合物を抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥する。ろ液から溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーで精製すると、インドール三量体 (対称型) 約 32.5 g が得られる。

#### 【0094】

(実施例 1) カーボンナノチューブ含有組成物の調製—カーボンナノチューブ含有組成物 1—

上記合成例 1 のインドール—5—カルボン酸三量体 5 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物 1 が調整できる。

#### 【0095】

(実施例 2) カーボンナノチューブ含有組成物 2

上記合成例 1 のインドール—5—カルボン酸三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナール MX-1845」(三菱レイヨン社製) 20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物が調製できる。

#### 【0096】

(実施例 3) カーボンナノチューブ含有組成物 3

上記合成例 2 のインドール—5—スルホン酸三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部、アンモニア 1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物 3 が調整できる。

#### 【0097】

(実施例 4) カーボンナノチューブ含有組成物 4

上記合成例 2 のインドール 5-スルホン酸三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.2 質量部、トリエチルアミン 1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナール MX-1845」（三菱レイヨン社製）20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物 4 が調製できる。

#### 【0098】

（実施例 5）カーボンナノチューブ含有組成物 5

上記合成例 3 のインドール 5-カルボニトリル三量体 1 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.5 質量部を、ジメチルスルオキシド 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物 5 が調整できる。

#### 【0099】

（実施例 6）カーボンナノチューブ含有組成物 6

上記合成例 4 のインドール 5-カルボン酸三量体酸化体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物 6 が調製できる。

#### 【0100】

（実施例 7）カーボンナノチューブ含有組成物 7

上記合成例 5 の対称型インドール三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナール MX-1845」（三菱レイヨン社製）10 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物 7 が調整できる。

#### 【0101】

（比較例 1）カーボンナノチューブ含有組成物 8

カーボンナノチューブ 0.1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物 8 を調製できる。

#### 【0102】

（比較例 2）カーボンナノチューブ含有組成物 9

カーボンナノチューブ 0.1 質量部、アンモニア 1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物 9 を調製できる。

### 【0103】

(比較例 3) カーボンナノチューブ含有組成物 10

カーボンナノチューブ 0.1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイナール MX-1845」(三菱レイヨン社製) 20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合するとカーボンナノチューブ含有組成物 10 を調製できる。

### 【0104】

(比較例 4) 導電性組成物 1

上記合成例 1 のインドール-5-カルボン酸三量体 5 質量部を水 100 質量部に室温にて混合すると導電性組成物 1 が調製できる。

### 【0105】

(評価方法) 評価 1~10

(1) 上記カーボンナノチューブ含有組成物 1~7 の状態を目視で観察した後、該組成物をガラス基板にバーコーター法(バーコート No. 5 使用)により塗布する。80℃で5分間乾燥させ、薄膜を形成し、外観観察後、表面抵抗値を測定する。

なお、評価 6 については、薄膜を形成した後に 1 mol/L の硫酸水溶液に 1 分間浸漬した後、80℃で5分間乾燥させ、外観観察後、表面抵抗値を測定する。

(2) 上記カーボンナノチューブ含有組成物 1~7 に超音波処理(神明台工(株)社製、UA100、36 KHz)を1時間実施する、状態を目視で観察した後、該組成物をガラス基板にバーコーター法(バーコート No. 5 使用)により塗布し、80℃で5分間乾燥させ、薄膜を形成し、外観観察後、表面抵抗値を測定する。

なお、評価 6 については、薄膜を形成した後に 1 mol/L の硫酸水溶液に 1 分間浸漬した後、80℃で5分間乾燥させ、外観観察後、表面抵抗値を測定する。

### 【0106】

・カーボンナノチューブ含有組成物の調製後 24 時間経過した溶液状態: 目視に

より溶液状態を観察する。

○：均一に分散あるいは溶解

×：不均一に分散

・表面抵抗値：25℃、15%RHの条件下で表面抵抗値の測定には2端子法（電極間距離：20mm）を用いる。

・塗膜面外観：目視により塗膜の状態を観察する。

○：均一な塗膜が形成された。

×：カーボンナノチューブが不均一に存在する塗膜が観察された。

表1に予想される結果を示した。

【0107】

【表1】

	カーボンナノチューブ含有組成物	超音波処理の有無	溶液状態	表面抵抗値： ( $\Omega$ )	塗膜面外観
評価1	1	無	○	$3.8 \times 10^4$	○
		有	○	$4.6 \times 10^3$	○
評価2	2	無	○	$2.2 \times 10^6$	○
		有	○	$5.3 \times 10^5$	○
評価3	3	無	○	$4.7 \times 10^6$	○
		有	○	$5.1 \times 10^5$	○
評価4	4	無	○	$7.2 \times 10^6$	○
		有	○	$6.3 \times 10^5$	○
評価5	5	無	○	$1.7 \times 10^7$	○
		有	○	$2.9 \times 10^6$	○
評価6	6	無	○	$3.1 \times 10^6$	○
		有	○	$4.5 \times 10^5$	○
評価7	7	無	○	$2.8 \times 10^6$	○
		有	○	$3.6 \times 10^5$	○
評価8	導電性組成物1	無	○	$2.2 \times 10^6$	○
		有	○	$2.2 \times 10^6$	○
評価8	8	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
		有	×	$>1 \times 10^{12}$	×
評価9	9	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
		有	×	$>1 \times 10^{12}$	×
評価10	10	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
		有	×	$>1 \times 10^{12}$	×

## 【0108】

## 【発明の効果】

本発明によるカーボンナノチューブ含有組成物は、カーボンナノチューブが水、有機溶剤及び含水有機溶媒に分散化あるいは可溶化が可能であり長期保存に置いても分離、凝集せず、該組成物を適当な基材に塗布、スプレー、キャスト、ディップ及び加熱処理のみで、スルホン酸基やカルボキシル基を有する複素環式化合物三量体自体及びカーボンナノチューブ自体の特性を損なわず、湿度依存性がなく高い導電性、成膜性に優れ、しかもその塗膜が耐水性、耐候性及び硬度に優れている薄膜及びそれからなる複合体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンナノチューブが水、有機溶剤及び含水有機溶媒に分散化あるいは可溶化が可能であり長期保存に置いても分離、凝集せず、湿度依存性がなく高い導電性を発現し、成膜性、成形性、無色透明性、耐溶剤性、耐水性、硬度、耐侯性に優れたカーボンナノチューブ含有組成物の提供。

【解決手段】 複素環式化合物三量体（a）、溶媒（b）及びカーボンナノチューブ（c）更に必要により高分子化合物（d）、塩基性化合物（e）、界面活性剤（f）、シランカップリング剤（g）、及び／またはコロイダルシリカ（h）を含むカーボンナノチューブ含有組成物及び超音波を用いた調製方法、該カーボンナノチューブ含有組成物により形成される複合体及びその形成方法。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 3 1 9 5 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 0 3 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**